

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 2/32, A61K 7/48	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/36445 (43) Date de publication internationale: 22 juillet 1999 (22.07.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00055 (22) Date de dépôt international: 14 janvier 1999 (14.01.99) (30) Données relatives à la priorité: 98/00464 16 janvier 1998 (16.01.98) FR 98/01525 10 février 1998 (10.02.98) FR 98/09999 4 août 1998 (04.08.98) FR (71) Déposant: SOCIÉTÉ D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR). (72) Inventeurs: MALLO, Paul; 15, avenue Victor Hugo, F-78400 Chatou (FR). TABACCHI, Guy; 11, rue Becquerel, F-81100 Castres (FR). BOITEUX, Jean-Pierre; Le Far- gadou, Saix, F-81100 Castres (FR). (74) Mandataire: CONAN, Philippe; L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).		(81) Etats désignés: JP, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: THICKENING LATEX, METHOD OF PRODUCTION AND COSMETIC APPLICATIONS (54) Titre: LATEX ÉPAISSISSANT, PROCÉDE DE FABRICATION ET APPLICATIONS EN COSMÉTIQUE (57) Abstract <p>The invention relates to a mixture comprising an oil phase, an aqueous phase, at least one water-in-oil (E/H) emulsifier and at least one oil-in-water (H/E) emulsifier, characterized in that said mixture is a positive latex containing between 20 and 60 weight percent, preferably between 25 and 45 weight percent, of a branched or reticulated anionic polyelectrolyte, in a base of at least one monomer having a strong acid function and copolymerised with either at least one monomer having a weak acid function or at least one neutral monomer. The invention further relates to cosmetic applications of the mixture.</p> (57) Abrégé <p>Composition comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent émulsifiant de type huile dans eau (H/E), caractérisée en ce que ladite composition est un latex inverse comprenant de 20 % à 60 % en poids, et de préférence de 25 % à 45 % en poids, d'un polyélectrolyte anionique, branché ou réticulé, à base d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort, copolymérisé soit avec au moins un monomère possédant une fonction acide faible, soit avec au moins un monomère neutre. Applications en cosmétique.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

LATEX EPAISSISSANT, PROCEDE DE FABRICATION ET APPLICATIONS EN COSMETIQUE

- 5 La présente demande concerne des latex eau dans huile épaississants, leur procédé de préparation et leur application en tant qu'épaississant et/ou émulsionnant pour des produits de soins de la peau et des cheveux ou pour la fabrication de préparations cosmétiques, dermo-pharmaceutiques ou pharmaceutiques.
- 10 Différents épaississants existent et sont déjà utilisés pour ces usages. On connaît en particulier les produits naturels tels que les gommés de guar ou l'amidon mais dont les inconvénients sont ceux inhérents aux produits naturels, tels que la fluctuation des cours, les difficultés d'approvisionnement et une qualité aléatoire.
- 15 Les polymères synthétiques sous forme de poudre, principalement les polyacides acryliques sont également largement utilisés mais présentent l'inconvénient de nécessiter une neutralisation lors de l'utilisation, car ils ne développent leur viscosité qu'à partir d'un pH > 6.5 et leur mise en solution est souvent fastidieuse.
- 20 Il existe aussi des polymères épaississants synthétiques, se présentant sous forme de latex inverse, c'est-à-dire dont la phase continue est une huile. La mise en solution de ces latex est extrêmement rapide ; les polymères contenus dans ces latex inverses, sont le plus souvent des copolymères acrylamide / acrylate de métal alcalin ou acrylamide/acrylamido 2-méthyl
- 25 2-propane sulfonate de sodium ; ils sont déjà neutralisés et lorsqu'ils sont mis en solution dans l'eau, par exemple à une concentration de 1%, on observe que le pH est généralement supérieur à 6.
- Les copolymères acrylamide/acrylate de sodium ne développent cependant pas de propriétés épaississantes importantes lorsqu'on abaisse le
- 30 pH en dessous de 6 ; par contre les copolymères acrylamide/acrylamido

2-méthyl 2-propane sulfonate de sodium décrits dans EP 0 503 853, gardent une capacité épaississante importante même à pH 4.

Cependant, de tels copolymères présentent des teneurs en monoacrylamide qui, bien qu'extrêmement faibles, pourraient conduire à rendre leur utilisation en cosmétique impossible dans un futur proche, suite à l'évolution de la législation européenne sur les substances dangereuses.

La demanderesse s'est donc intéressée à la synthèse et à la mise au point de polymères épaississants, même en pH acide, sous forme de latex inverse sans utiliser de mono-acrylamide.

L'invention a pour objet une composition comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent émulsifiant de type huile dans eau (H/E), caractérisée en ce que ladite composition est un latex inverse comprenant de 20 % à 60 % en poids, et de préférence de 25 % à 45 % en poids, d'un polyélectrolyte anionique, branché ou réticulé, à base d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort, copolymérisé soit avec au moins un monomère possédant une fonction acide faible, soit avec au moins un monomère neutre.

Par « agent émulsifiant du type eau dans huile », on désigne des agents émulsifiants possédant une valeur de HLB suffisamment faible pour fournir des émulsions eau dans huile tels que les polymères tensioactifs commercialisés sous le nom de HYPERMER™ ou tels que les esters de sorbitan, comme le monooléate de sorbitan commercialisé par la Société SEPPIC sous le nom de marque MONTANE 80™, ou l'isostéarate de sorbitan commercialisé par SEPPIC sous le nom de MONTANE 70™.

Par « agent émulsifiant du type huile dans eau », on désigne des agents émulsifiants possédant une valeur de HLB suffisamment élevée pour fournir des émulsions huile dans l'eau tels que les esters de sorbitan éthoxylés comme l'oléate de sorbitan éthoxylé avec 20 moles d'oxyde d'éthylène, commercialisé par la société SEPPIC sous le nom de MONTANOX™80.

Par polymère branché, on désigne un polymère non linéaire qui possède des chaînes pendantes de manière à obtenir, lorsque ce polymère est mis en solution dans l'eau, un fort état d'enchevêtrement conduisant à des viscosités à bas gradient très importantes.

- 5 Par polymère réticulé, on désigne un polymère non linéaire se présentant à l'état de réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, mais gonflable à l'eau et conduisant donc à l'obtention d'un gel chimique.

La composition selon l'invention peut comporter des motifs réticulés et/ou des motifs branchés.

- 10 L'invention a notamment pour objet une composition telle que définie précédemment, caractérisée en ce que ledit polyélectrolyte anionique est le résultat d'une copolymérisation de ses monomères précurseurs effectuée à un pH inférieur à 4.

- L'invention a aussi pour objet une composition telle que définie précédemment, caractérisée en ce 30% à 90% des motifs monomériques que le polyélectrolyte anionique comprend, possèdent une fonction acide fort.

- La fonction acide fort du monomère en comportant est notamment la fonction acide sulfonique ou la fonction acide phosphonique, partiellement ou totalement salifiée. Ledit monomère peut être par exemple l'acide
20 styrènesulfonique partiellement ou totalement salifié ; il est de préférence l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propane-sulfonique partiellement ou totalement salifiée sous forme d'un sel de métal alcalin ou de sel d'ammonium. La fonction acide faible du monomère en comportant est notamment la fonction acide carboxylique, et de préférence, ledit monomère
25 est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique ou l'acide maléique partiellement ou totalement salifié. Le monomère neutre est notamment choisi parmi l'acrylate de (2-hydroxy éthyle), l'acrylate de (2,3-dihydroxy propyle), le méthacrylate de (2-hydroxy éthyle), le méthacrylate de (2,3-dihydroxy propyle), ou un dérivé éthoxylé de poids moléculaire compris
30 entre 400 et 1000, de chacun de ces esters.

Selon un aspect particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet une composition comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent émulsifiant de type huile dans eau (H/E), caractérisée en ce que ladite

5 composition est un latex inverse comprenant de 20% à 60% en poids, et de préférence de 25% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique, branché ou réticulé, à base d'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propane sulfonique partiellement ou totalement salifié, copolymérisé avec de l'acrylate de (2-hydroxy éthyle) plus particulièrement, une composition telle que définie

10 précédemment, caractérisée en ce que 30% à 90%, de préférence 50% à 90%, en proportions molaires, des motifs monomériques que le poly-électrolyte anionique comprend, est l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propanesulfonique (AMPS) partiellement ou totalement salifié et notamment, une composition telle que définie précédemment, pour laquelle le

15 polyélectrolyte anionique comporte, en proportions molaires, de 60% à 90% de sel de sodium ou de sel d'ammonium de l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propane sulfonique et de 10% à 40% d'acrylate de (2-hydroxy éthyle).

Selon un autre aspect particulier de la présente invention, celle-ci a pour objet, une composition telle que définie précédemment, caractérisée en ce que

20 ladite composition est un latex inverse comprenant de 20% à 60% en poids, et de préférence de 30% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique, branché ou réticulé, à base d'un acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propane sulfonique, partiellement ou totalement salifié sous forme de sel de sodium ou de sel d'ammonium, copolymérisé avec l'acide acrylique, partiellement salifié

25 sous forme de sel de sodium ou de sel d'ammonium.

L'invention a plus particulièrement pour objet une composition telle que définie précédemment, caractérisée en ce que le polyélectrolyte anionique est réticulé et/ou branché avec un composé diéthylénique ou polyéthylénique dans la proportion molaire exprimée par rapport aux monomères mis en oeuvre, de

30 0,005% à 1%, et de préférence de 0,01 % à 0,2 % et, plus particulièrement de

0,01 % à 0,1 %, de préférence celle pour laquelle l'agent de réticulation et/ou l'agent de ramification est choisi parmi le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diallyloxyacétate de sodium, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diallyl urée, le triméthylol propanetriacrylate ou le méthylène-bis-(acrylamide).

- 5 Le latex selon l'invention contient généralement de 2,5% à 15% en poids, et de préférence de 4% à 9% en poids, d'agents émulsifiants, parmi lesquels de 20% à 50%, notamment de 25% à 40% du poids total des agents émulsifiants présents, sont du type eau dans huile (E/H) et dans laquelle de 80% à 50%, notamment de 75% à 60%, du poids total des agents émulsifiants, sont du type huile dans eau (H/E).
- 10

Selon un aspect particulier, la composition telle que définie précédemment, est caractérisée en ce que la phase huile représente de 15% à 40%, de préférence de 20% à 25%, de son poids total.

- Cette phase huile est constituée soit par une huile minérale commerciale
- 15 contenant des hydrocarbures saturés comme les paraffines, les isoparaffines, les cycloparaffines, présentant à température ambiante, une densité entre 0.7 et 0.9 et un point d'ébullition supérieur à 180°C, telle que par exemple l'EXXSOL™ D 100 S, ou le MARCOL™52 commercialisés par EXXON CHEMICAL, l'isohexadécane ou l'isododécane, soit par une huile végétale,
- 20 soit une huile de synthèse, soit par un mélange de plusieurs de ces huiles.

- Selon un aspect préféré de la présente invention, la phase huile est constituée de MARCOL™ 52 ou d'isohexadécane ; l'isohexadécane, qui est identifié dans Chemical Abstracts par le numéro RN = 93685-80-4, est un mélange d'isoparaffines en C₁₂, C₁₆ et C₂₀ contenant au moins 97 %
- 25 d'isoparaffines en C₁₆, parmi lesquelles le constituant principal est le 2,2,4,4,6,8,8-heptaméthyl nonane (RN = 4390-04-9). Il est commercialisé en France par la société BAYER. Le MARCOL™ 52 est une huile commerciale répondant à la définition des huiles de vaseline du Codex français. C'est une huile blanche minérale conforme aux réglementations FDA 21 CFR 172.878 et

CFR 178.3620 (a) et elle est inscrite à la Pharmacopée des USA, US XXIII (1995) et à la Pharmacopée européenne (1993).

Les latex contiennent entre 20 % et 50 % d'eau. Les latex selon l'invention peuvent également contenir divers additifs tels que des agents
5 complexants, des agents de transfert, ou des agents limiteurs de chaîne.

Selon un autre aspect de la présente invention, celle-ci a pour objet un procédé de préparation de la composition telle que définie précédemment, caractérisé en ce que :

a) l'on émulsionne une solution aqueuse contenant les monomères et
10 les éventuels additifs, dans une phase huile en présence d'un ou plusieurs agents émulsifiants de type eau dans huile,

b) l'on amorce la réaction de polymérisation par introduction dans l'émulsion formée en a), d'un initiateur de radicaux libres puis on la laisse se dérouler,

15 c) lorsque la réaction de polymérisation est terminée, on introduit un ou plusieurs agents émulsifiants de type huile dans eau à une température inférieure à 50°C.

Selon une variante de ce procédé, le milieu réactionnel issu de l'étape b), est concentré par distillation, avant la mise en oeuvre de l'étape c).

20 Selon une mise en oeuvre préférée du procédé tel que défini précédemment, la réaction de polymérisation est amorcée par un couple oxydo-réducteur, tel que le couple hydroperoxyde de cumène - métabisulfite de sodium, à une température inférieure ou égale à 10°C, puis conduite soit de manière quasi-adiabatique jusqu'à une température supérieure ou égale à
25 40°C, plus particulièrement supérieure ou égale à 50°C, soit en contrôlant l'évolution de la température.

Selon une autre mise en oeuvre préférée du procédé, la solution aqueuse de départ est ajustée à un pH inférieur ou égal à 4 avant la mise en oeuvre de l'étape c).

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition telle que définie précédemment pour préparer une composition topique cosmétique, dermo-pharmaceutique ou pharmaceutique.

Une composition topique selon l'invention, destinée à être appliquée sur
5 la peau ou les muqueuses de l'homme ou de l'animal, peut consister en une émulsion topique comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une phase huile. Cette émulsion topique peut être du type huile dans eau. Plus particulièrement, cette émulsion topique peut consister en une émulsion fluide, telle un lait ou un gel fluide. La phase huile de l'émulsion topique peut
10 consister en un mélange d'une ou plusieurs huiles.

Une composition topique selon l'invention peut être destinée à une utilisation cosmétique ou être utilisée pour préparer un médicament destiné au traitement des maladies de la peau et des muqueuses. Dans ce dernier cas, la composition topique comporte alors un principe actif qui peut par exemple
15 consister en un agent anti-inflammatoire, un myorelaxant, un antifongique ou un antibactérien.

Lorsque la composition topique est utilisée en tant que composition cosmétique destinée à être appliquée sur la peau ou les muqueuses, elle peut ou non comporter un principe actif, par exemple un agent hydratant, un agent
20 bronzant, un filtre solaire, un antirides, un agent à visée amincissante, un agent antiradicalaire, un agent antiacnéique ou un antifongique.

Une composition topique selon l'invention comporte habituellement entre 0,1 % et 10 % en poids de l'agent épaississant défini ci-dessus. Le pH de la composition topique est de préférence supérieur ou égal à 5.

25 La composition topique peut en outre comporter des composés classiquement compris dans ce type de compositions, par exemple des parfums, des conservateurs, des colorants, des émollients ou des tensioactifs.

Selon encore un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du nouvel agent épaississant conforme à l'invention mentionné ci-dessus, pour épaissir et

émulsionner une composition topique comprenant au moins une phase aqueuse.

La composition selon l'invention est un substitut intéressant à celles vendues sous le nom SEPIGEL[™] 305 ou SEPIGEL[™] 501 par la demanderesse, 5 car elle présente aussi une bonne compatibilité avec les autres excipients utilisés pour la préparation de formulations telles que les laits, les lotions, les crèmes, les savons, les bains, les baumes, les shampooings ou les après-shampooings. Elle peut aussi être mise en œuvre avec lesdits SEPIGEL.

Elle est notamment compatible avec les concentrés décrits et revendiqués 10 dans les publications internationales WO 92/06778, WO 95/04592, W095/13863, WO 96/37285, WO 98/22207, WO 98/47610 ou dans FR 2734 496, avec les agents tensioactifs décrits dans WO 93/08204.

Elle est particulièrement compatible avec le MONTANOV[®] 68, le MONTANOV[™] 82, le MONTANOV[™] 202 ou le SEPIPERL[™] N. Elle peut 15 également être utilisée dans des émulsions du type de celles décrites et revendiquées dans EP 0 629 396 et dans les dispersions aqueuses cosmétiquement ou physiologiquement acceptable avec un composé organo polysiloxane choisi, par exemple parmi ceux décrits dans WO 93/05762 ou dans WO 93/21316.

20 Elle peut également être utilisée pour former des gels aqueux à pH acide cosmétiquement ou physiologiquement acceptables, tels que ceux décrits dans WO 93/07856; elle peut également être utilisée en association avec des celluloses non-ioniques, pour former par exemple des gels de coiffage tels que ceux décrits dans EP 0 684 024, ou encore en association avec des esters 25 d'acides gras et de sucre, pour former des compositions pour le traitement du cheveux ou de la peau telles que celles décrites dans EP 0 603 019. ou encore dans les shampooings ou après-shampooings tels que décrits et revendiqués dans WO 92/21316 ou enfin en association avec un homopolymère anionique tels que le CARBOPOL[™] pour former des produits de 30 traitement des cheveux comme ceux décrits dans DE 195 23596.

La composition selon l'invention est également compatible avec les principes actifs tels que par exemple, les agents auto-bronzants comme le dihydroxy-acétone (DHA) ou les agents anti-acné; elle peut donc être introduite dans des compositions auto-bronzantes comme celles revendiquées dans

5 EP 0 715 845, EP 0 604249, EP 0576188 ou dans WO 93/07902.

Elle est également compatible avec les dérivés N-acylés d'acides aminés, ce qui permet son utilisation dans des compositions apaisantes notamment pour peau sensible, telles que celles décrites ou revendiquées dans

WO 92/21318, WO 94/27561, ou WO 98/09611.

10 Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention.

Exemple 1: Préparation et propriétés du latex inverse selon l'invention

A] Préparation

15 a) On charge dans un bécher, sous agitation

- 200 g d'eau permutée
- 112,1 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 48 % (en poids)

20 sulfonique

- 278,4 g de l'acide 2-méthyl-2[(1-oxo-2 propenyl) amino] 1-propane

- 73,1 g d'acide acrylique
- 0,18 g de diéthylène triamine pentacétate de sodium
- 0,182 g de méthylène-bis-acrylamide

le pH de la phase aqueuse précédemment décrit est ajusté à 3,5 et la

25 quantité de phase aqueuse est complétée jusqu'à concurrence de 682 g par ajout d'eau permutée.

Parallèlement, on prépare une phase organique en introduisant dans un bécher agité successivement :

30 - 220 g d'isohexadécane

- 25 g de Montane 80 VG (oléate de sorbitan commercialisé par SEPPIC)

- 0,2 g azo-bis-isobutyronitrile

La phase aqueuse est introduite progressivement dans la phase organique puis soumise à une agitation mécanique violente de type ultra-turrax™ commercialisé par IKA.

- 5 L'émulsion obtenue est alors transférée dans un réacteur de polymérisation. L'émulsion est soumise à un barbotage d'azote important de manière à éliminer l'oxygène et refroidit à environ 5-6°C.

On introduit alors 5ml d'une solution contenant 0,42 % (en poids) d'hydroperoxyde de cumène dans l'isohexadécane.

- 10 Après un temps suffisant pour une bonne homogénéisation de la solution, on introduit alors une solution aqueuse de métabisulfite de sodium (0,2 g dans 100 ml d'eau) à raison de 0,5 ml/minute. L'introduction est réalisée pendant environ 60 minutes.

- Pendant cette introduction, on laisse monter la température dans le
15 réacteur de polymérisation jusqu'à la température finale de polymérisation.

On maintient alors le milieu réactionnel pendant environ 90 minutes à cette température.

- L'ensemble est refroidi jusqu'à une température d'environ 35°C et on introduit lentement 50 g d'oléate de sorbitan éthoxylé à 20 moles d'oxyde
20 d'éthylène.

On obtient l'émulsion désirée:

Evaluation des propriétés

+ viscosité 25°C du latex (Brookfield RVT, Mobile 3, vitesse 20): η = 650 mPas

- 25 + viscosité dans l'eau à 2 % de latex (Brookfield RVT Mobile 6, vitesse 20):

η = 33800 mPas.

(Brookfield Mobile 6, vitesse 5): η = 74000 mPas.

On constate que le produit final est exempt d'acrylamide.

b) En opérant de la même manière qu'au paragraphe a) à partir de :

- 200 g d'eau permutée
- 121,8g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 48% (en poids)
- 302,66g de l'acide 2-methyl-2[(1-oxo-2 propenyl) amino] 1-propane

5 sulfonique

- 49,54g d'acide acrylique
- 0,18g de diéthylène triamine pentacétate de sodium et
- 0,163g de méthylène-bis-acrylamide.

On obtient l'émulsion désirée qui présente les caractéristiques suivantes :

10 + viscosité dans l'eau à 2% de latex

(Brookfield RVT Mobile 6, vitesse 20):

$\eta = 29000$ mPas

(Brookfield Mobile 6, vitesse 5): $\eta = 66000$ mPas.

On constate que le produit final est aussi exempt d'acrylamide.

15

c) On charge dans un bécher, sous agitation :

- 608,8 g d'une solution commerciale à 50% du sel de sodium de l'acide 2-methyl-2[(1-oxo-2 propenyl) amino] 1-propanesulfonique,

- 72,6 g d'acrylate de (2-hydroxy éthyle),

20 - 0,18 g de diéthylène triaminepentacétate de sodium, et

- 0,121 g de méthylène bis(acrylamide,)

le pH de la phase aqueuse précédemment décrit est ajusté à 3,5, par ajout de 0,7g d'acide 2-methyl-2[(1-oxo-2 propenyl) amino] 1-propane-sulfonique.

25 Parallèlement, on prépare une phase organique en introduisant dans un bécher agité successivement :

- 220 g d'iso hexadécane,

- 25 g de Montane 80 VG (oléate de sorbitan éthoxylé à 20 moles d'oxyde d'éthylène, commercialisé par SEPPIC) et

30 - 0,2 g d'azo bis(isobutyronitrile).

La phase aqueuse est introduite progressivement dans la phase organique puis soumise à une agitation mécanique violente de type ultra-turrax[™] commercialisé par IKA.

L'émulsion obtenue, caractérisée par une viscosité 25°C de 2600mPas (Brookfield RVT, Mobile 4, vitesse 20), est alors transférée dans un réacteur de polymérisation. L'émulsion est soumise à un barbotage d'azote important de manière à éliminer l'oxygène et refroidit à environ 5-6°C.

On introduit alors 10g d'une solution à 1,1% en poids de matière active d'hydroperoxyde de cumène dans l'iso hexadécane. Après un temps suffisant pour une bonne homogénéisation de la solution, on introduit en environ 25 minutes, 25g d'une solution aqueuse de métabisulfite de sodium (solution à 0,2%). Pendant cette introduction, on laisse monter la température dans le réacteur de polymérisation jusqu'à la température finale de polymérisation puis on maintient le milieu réactionnel pendant environ 90 minutes à cette température. L'ensemble est ensuite refroidi jusqu'à une température d'environ 35°C et on introduit lentement 50 g de MONTANOX[™] 80 VG .

On obtient l'émulsion désirée.

Evaluation des propriétés :

- Viscosité à 20°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT, Mobile 6, vitesse 20):

$\eta = 36700 \text{ mPas}$; le pH est de 5,1.

On abaisse le pH à 3,7 et l'on obtient alors le résultat suivant: $\eta = 31000 \text{ mPas}$

On constate que le produit final est exempt d'acrylamide.

25

d) En opérant de la même manière qu'au paragraphe a) en abaissant la quantité de méthylène bis(acrylamide) de 0,121 g à 0,091g, on obtient une émulsion ayant les caractéristiques de viscosité suivantes :

- Viscosité à 20°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT Mobile 6, vitesse 20):

30

$\eta = 33000$ mPas ; le pH est de 5,2.

Après abaissement du pH, on obtient les résultats suivants :

à pH = 4,0, $\eta = 31000$ mPas ;

à pH = 2,8, $\eta = 18300$ mPas .

5 On constate que le produit final est exempt d'acrylamide.

e) En opérant de la même manière qu'au paragraphe A) en abaissant le quantité de méthylène bis(acrylamide) de 0,121 g à 0,084g, celle d'acrylate de (2-hydroxy éthyle) de 72,6 g à 53g , et en augmentant la quantité de solution commerciale à 50% du sel de sodium de l'acide 2-methyl-2[(1-oxo-2 propényl) amino] 1-propane sulfonique de 608,8g à 628g, on obtient une émulsion
10 ayant les caractéristiques de viscosité suivantes :

- Viscosité à 20°C du latex à 3% dans l'eau (Brookfield RVT Mobile 6, vitesse 20):

15 $\eta = 27400$ mPas ; le pH est de 5,2.

Après abaissement du pH, on obtient les résultats suivants :

à pH = 4,0, $\eta = 27400$ mPas ;

à pH = 2,8, $\eta = 18200$ mPas .

On constate que le produit final est exempt d'acrylamide.

20 On constate que le toucher des émulsions obtenues est très particulier à partir de 1% de polymère dans la solution et que cette différence s'accroît avec l'augmentation de la concentration ; il s'agit d'un toucher très frais au début qui fond complètement sur la peau, toucher que l'on ne ressent pas du tout avec les latex d'état de la technique .

25 Les exemples suivants mettent en œuvre indifféremment les émulsions préparées selon l'un des paragraphes A a) à A e) (appelés dans les exemples suivants – composé de l'exemple 1).

B] Propriétés

a) Pouvoir « émulsionnant » de phases grasses

Le latex inverse préparé au paragraphe A] b) (composition 1) a été utilisé pour préparer des émulsions avec différents types de corps gras, apolaires ou polaires, d'origine végétale ou synthétique. Les gels crèmes obtenus dans les différents cas sont stables et d'aspect parfaitement homogène. Leur viscosité est consignée dans le tableau suivant :

Viscosité à 20°C, en mPa.s Brookfield LVT 6rpm	Huile utilisée pour la phase grasse du gel-crème (3 % en composition 1 ; phase grasse : 10%) eau distillée : 87 %
≈ 80 000	Huile de jojoba
≈ 100 000	Huile d'amande douce
≈ 80 000	Squalane
≈ 100 000	Diméthicone
≈ 65 000	Isohexadécane
≈ 100 000	Isononyl isononanoate
≈ 100 000	Cetearyl octanoate
≈ 100 000	Benzoate C ₁₂ -C ₁₅
≈ 100 000	Caprylic / capric Triglycéride
≈ 90 000	Huile de paraffine

10

La composition 1 permet donc de disperser et de stabiliser des phases grasses dans un milieu aqueux, par simple dilution sans qu'une étape de neutralisation soit nécessaire.

b) stabilité à la température

On a préparé un gel crème comprenant 2,5 % de composition 1 et 20 % de cétéaryl octanoate et mesuré la viscosité. Les résultats sont les suivants :

	Viscosité Brookfield LVT 6rpm (en mPa.s) (mesuré à Ta)
Après 1 jour à 40 °C	≈ 69 000
Après 7 jours à 40 °C	≈ 68 000
Après 1 mois à 40°C	≈ 66 000

5

c) Influence du pH sur la viscosité

La viscosité du gel crème préparé avec la composition 1 est très stable au pH dans l'intervalle pH = 6 à pH = 9.

10d) Compatibilité avec les solvants

On a mesuré la viscosité (en mPas), des gels à 3 % en composition 1, dans divers solvants cosmétiques à plusieurs concentrations.

Les résultats consignés dans le tableau suivant montrent que la viscosité de ces gels n'est pas affectée par la présence de solvants.

15

Solvant	20 %	40 %	60 %
Hexylène glycol	≈ 100 000	≈ 10 000	5000
Ethanol	≈ 100 000	100 000	40 000
Dipropylèneglycol	≈ 100 000	100 000	90 000
Butylèneglycol	≈ 100 000	≈ 100 000	≈ 100 000
Propylène glycol	≈ 100 000	≈ 100 000	≈ 100 000
glycérine	≈ 100 000	≈ 100 000	≈ 100 000

e) on prépare avec chacun des latex préparés aux paragraphes A]c), A]d) et A]e) des formules cosmétiques comprenant :

- 0,5%, 1%, 1,5%, 2%, 2,5% ou 3% de latex
- 5% de SIMULSOL 165,
- 5 20% de LANOL 1688
- 0,5% de SEPICIDE HB
- eau qsp 100%.

On constate que le toucher des émulsions obtenues, est très particulier à partir de 1% de polymère dans la solution et que cette différence s'accroît avec l'augmentation de la concentration ; il s'agit d'un toucher très frais au début, qui fond complètement sur la peau, toucher que l'on ne ressent pas du tout avec les latex d'état de la technique.

Exemple 2 : Crème de soin

15	Cyclométhicone :	10%
	Composé de l'exemple 1 :	0,8 %
	MONTANOV™ 68 :	4,5 %
	Conservateur :	0,65 %
	Lysine :	0,025 %
20	EDTA (sel disodique) :	0,05 %
	Gomme de xanthane :	0,2 %
	Glycérine :	3%
	Eau :	qsp 100 %

Exemple 3 : Crème de soin

25	Cyclométhicone :	10 %
	Composé de l'exemple 1 :	0,8 %
	MONTANOV™ 68 :	4,5 %
	Perfluoropolyméthylisopropylether :	0,5 %
30	Conservateur :	0,65 %

	Lysine :	0,025 %
	EDTA (sel disodique) :	0,05 %
	PEMULEN™ TR :	0,2 %
	Glycérine :	3 %
5	Eau :	qsp 100 %

Exemple 4 : Baume après-rasageFORMULE

	A	Composé de l'exemple 1 :	1,5 %
10		Eau :	q.s.p 100 %
	B	MICROPEARL™ M 100:	5,0 %
		SEPICIDE™ Cl:	0,50 %
		Parfum:	0,20 %
15		Ethanol 95°:	10,0 %

MODE OPERATOIRE

Ajouter B dans A.

Exemple 5 : Emulsion satinée pour le corpsFORMULE

	A	SIMULSOL™ 165 :	5,0 %
		LANOL™ 1688 :	8,50 %
		Beurre de Karité :	2 %
		Huile de paraffine :	6,5 %
25		LANOL™ 14M :	3 %
		LANOL™ S :	0,6 %
	B	Eau :	66,2 %
30	C	MICROPEARL™ M 100:	5 %

	D	Composé de l'exemple 1:	3 %
	E	SEPICIDE [™] CI :	0,3 %
5		SEPICIDE [™] HB :	0,5 %
		MONTEINE [™] CA :	1 %
		Parfum :	0,20 %
		Acétate de vitamine E :	0,20 %
		Sodium pyrrolidinone carboxylate:	1 % (agent hydratant)

10

MODE OPERATOIRE

Ajouter C dans B, émulsionner B dans A à 70°C, puis ajouter D à 60°C puis E à 30°C.

15 **Exemple 6 : Lait corporel****FORMULE**

	A	SIMULSOL [™] 165:	5,0 %
		LANOL [™] 1688:	12,0 %
		LANOL [™] 14M:	2,0 %
20		Alcool cétylique:	0,3 %
		SCHERCEMOL [™] OP:	3 %

	B	Eau :	q.s.p. 100%
--	---	-------	-------------

25	C	Composé de l'exemple 1 :	0,35 %
----	---	--------------------------	--------

	D	SEPICIDE [™] CI :	0,2 %
		SEPICIDE [™] HB :	0,5 %
		Parfum :	0,20 %

30 (Le SCHERCEMOL[™] OP est un ester émollient à effet non gras)

MODE OPERATOIRE

Emulsionner B dans A vers 75°C ; ajouter C vers 60°C, puis D vers 30°C

5 **Exemple 7 : crème H/E**FORMULE

	A	SIMULSOL™ 165:	5,0%
		LANOL™ 1688:	20,0%
		1,0% (additif à effet stabilisant	
10	B	Eau :	q.s.p. 100%
	C	Composé de l'exemple 1 :	2,50%
	D	SEPICIDE™ CI :	0,20%
		SEPICIDE™ HB :	0,30%

15

MODE OPERATOIRE

Introduire B dans A vers 75°C ; ajouter C vers 60°C, puis D vers 45°C

Exemple 8 : gel solaire non gras20 FORMULE

	A	Composé de l'exemple 1 :	3,00%
		Eau :	30%
	B	SEPICIDE™ C :	0,20%
25		SEPICIDE™ HB :	0,30%
		Parfum :	0,10%
	C	Colorant :	q.s.
		Eau :	30%

D	MICROPEARL™ M 100 :	3,00%
	Eau :	q.s.p 100%

E	Huile de silicone :	2,0%
5	PARSOL™ MCX :	5,00%

MODE OPERATOIRE

Introduire B dans A; ajouter C, puis D, puis E.

10 **Exemple 9 : Lait solaire****FORMULE**

A	SEPIPERL™ N :	3,0%
	Huile de sésame :	5,0%
	PARSOL™ MCX :	5,0%
15	Carraghénane λ :	0,10%

B	Eau :	q.s.p. 100%
---	-------	-------------

C	Composé de l'exemple 1 :	0,80%
---	--------------------------	-------

20

D	Parfum :	q.s.
	Conservateur :	q.s.

MODE OPERATOIRE

25 Emulsionner B dans A à 75°C puis ajouter C vers 60°C, puis D vers 30°C
et ajuster le pH si nécessaire

Exemple 10 : Gel de massage**FORMULE**

30	A	Composé de l'exemple 1:	3,5%
----	---	-------------------------	------

	Eau :	20,0%	
B	Colorant :	2 gouttes/100g	
	Eau :	q.s.	
5	C	Alcool :	10%
		Menthol :	0,10%
	D	Huile de silicone :	5,0%
10			

MODE OPERATOIRE

Ajouter B dans A; puis ajouter au mélange, C puis D

Exemple 11 : gel soin de massage

15 FORMULE

	A	Composé de l'exemple 1 :	3,00%
		Eau :	30%
	B	SEPICIDE™ CI:	0,20%
20		SEPICIDE™ HB:	0,30%
		Parfum :	0,05%
	C	colorant :	q.s.
		Eau :	q.s.p 100%
25	D	MICROPEARL™ SQL:	5,0%
		LANOL™ 1688 :	2%

MODE OPERATOIRE

Préparer A; additionner B, puis C, puis D.

Exemple 12 : Gel coup d'éclat**FORMULE**

5	A	Composé de l'exemple 1:	4%
		Eau :	30%
	B	ELASTINE HPM:	5,0%
10	C	MICROPEARL™ M 100:	3%
		Eau :	5%
15	D	SEPICIDE™ CI:	0,2%
		SEPICIDE™ HB:	0,3%
		Parfum:	0,06%
		Sodium pyrrolidinone carboxylate 50%:	1%
		Eau :	q.s.p. 100%

MODE OPERATOIRE

Préparer A; additionner B, puis C, puis D.

20

Exemple 13 : Lait corporel**FORMULE**

25	A	SEPIPERL™ N :	3,0%
		Triheptonate de glycerol :	10,0%
	B	Eau :	q.s.p. 100%
	C	Composé de l'exemple 1:	1,0%
30	D	Parfum :	q.s.

Conservateur : q.s.

MODE OPERATOIRE

Fondre A à environ 75°C . Emulsionner B dans A à 75°C puis ajouter C vers 60°C, puis D.

5

Exemple 14 : Emulsion démaquillante à l'huile d'amande douce

FORMULE

	MONTANOV™ 68 :	5%
	Huile d'amandes douces :	5%
10	Eau :	q.s.p.100%
	Composé de l'exemple 1:	0,3%
	Glycérine :	5%
	Conservateur :	0,2%
	Parfum :	03%

15

Exemple 15 : Crème hydratante pour peaux grasses

FORMULE

	MONTANOV™ 68 :	5%
	Cétylstéaryloctanoate :	8%
20	Octyl palmitate :	2%
	Eau :	q.s.p.100%
	Composé de l'exemple 1:	0,6%
	MICROPEARL™ M100:	3,0%
	Mucopolysaccharides:	5%
25	SEPICIDE™ HB:	0,8
	Parfum:	03%

Exemple 16 : Baume après-rasage apaisant sans alcool

FORMULE

30	Mélange de lauryl aminoacides :	0,1% à 5%
----	---------------------------------	-----------

	Aspartate de magnésium et de potassium :	0,002% à 0,5%
	LANOL [™] 99 :	2%
	Huile d'amandes douces :	0,5%
	Eau :	q.s.p.100%
5	Composé de l'exemple 1 :	3%
	SEPICIDE [™] HB :	0,3%
	SEPICIDE [™] CI :	0,2%
	Parfum :	0,4%

10. **Exemple 17 : Crème aux AHA pour peaux sensibles**

FORMULE

	Mélange de lauryl aminoacides :	0,1% à 5%
	Aspartate de magnésium et de potassium :	0,002% à 0,5%
	LANOL [™] 99 :	2%
15	MONTANOV [™] 68 :	5,0%
	Eau :	q.s.p.100%
	Composé de l'exemple 1 :	1,50%
	Acide gluconique:	1,50%
	Triéthanolamine :	0,9%
20	SEPICIDE [™] HB :	0,3%
	SEPICIDE [™] CI :	0,2%
	Parfum :	0,4%

Exemple 18 : Soin apaisant après-soleil

25 FORMULE

	Mélange de lauryl aminoacides:	0,1% à 5%
	Aspartate de magnésium et de potassium:	0,002% à 0,5%
	LANOL [™] 99:	10,0%
	Eau:	q.s.p.100%
30	Composé de l'exemple 1:	2,50%

SEPICIDE™ HB:	0,3%
SEPICIDE™ CI:	0,2%
Parfum:	0,4%
Colorant:	0,03%

5

Exemple 19 : Lait démaquillant**FORMULE**

SEPIPERL™ N	3%
PRIMOL 352:	8,0%
10 Huile d'amandes douces:	2%
Eau:	q.s.p.100%
Composé de l'exemple 1:	0,8%
Conservateur:	0,2%

15

Exemple 20 : Lait corporel**FORMULE**

SEPIPERL™ N:	3,5%
LANOL™ 37T:	8,0%
SOLAGUM™ L:	0,05%
20 Eau:	q.s.p.100%
Benzophénone:	2,0%
Diméthicone 350cPs:	0,05%
Composé de l'exemple 1:	0,8%
Conservateur:	0,2%
25 Parfum:	0,4%

Exemple 21: émulsion fluide à pH alcalin

MARCOL™ 82:	5,0%
NaOH:	10,0%
30 Eau:	q.s.p.100%

Composé de l'exemple 1: 1,5%

Exemple 22 : Fond de teint fluide

FORMULE

5	SIMULSOL [™] 165	5,0%
	LANOL [™] 84D:	8,0%
	LANOL [™] 99:	5,0%
	Eau:	q.s.p. 100%
	Pigments et charges minérales:	10,0%
10	Composé de l'exemple 1:	1,2%
	Conservateur:	0,2%
	Parfum:	0,4%

Exemple 23 : Lait solaire

FORMULE

15	SEPIPERL [™] N	3,5%
	LANOL [™] 37T:	10,0%
	PARSOL NOX [™] :	5,0%
	EUSOLEX [™] 4360:	2,0%
20	Eau:	q.s.p. 100%
	Composé de l'exemple 1:	1,8%
	Conservateur:	0,2%
	Parfum:	0,4%

Exemple 24 : Gel contour des yeux

FORMULE

25	Composé de l'exemple 1:	2,0%
	Parfum:	0,06%
	Sodium pyrrolidinonecarboxylate:	0,2%
30	DOW CORNING [™] 245 FLuid	2,0%

Eau: q.s.p. 100%

Exemple 25: composition de soin non rincée

FORMULE

5	Composé de l'exemple 1:	1,5%
	Parfum:	q.s
	Conservateur:	q.s.
	DOW CORNING™ X2 8360:	5,0%
	DOW CORNING™ Q2 1401:	15, %
10	Eau:	q.s.p. 100%

Exemple 26: gel amincissant

	Composé de l'exemple 1	5 %
	Ethanol	30 %
15	Menthol	0,1 %
	Caféine	2,5 %
	Extrait de ruscus	2 %
	Extrait de lierre	2 %
	SEPICIDE™ HB	1 %
20	Eau	q.s.p. 100 %

Exemple 27 : Baume après-rasage apaisant sans alcool

FORMULE

	A	LIPACIDE™ PVB :	1,0%
25		LANOL™ 99 :	2,0%
		Huile d'amandes douces :	0,5%
	B	Composé de l'exemple 1	3,5%
30	C	Eau :	q.s.p. 100%

D	Parfum :	0,4%
	SEPICIDE™ HB :	0,4%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%

5

Exemple 28: Gel rafraîchissant après-rasageFORMULE

A	LIPACIDE™ PVB :	0,5%
	LANOL™ 99 :	5,0%
10	Composé de l'exemple 1	2,5%
B	eau :	q.s.p.100%
C	MICROPEARL™ LM :	0,5%
15	Parfum :	0,2%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%

Exemple 29: Soin pour les peaux grasses

20

FORMULE

A	MICROPEARL™ M310 :	1,0%
	Composé de l'exemple 1	5,0%
	Isononanoate d'octyle :	4.0%
25	B Eau :	q.s.p.100%
C	SEPICONTROL™ A5 :	4,0%
	Parfum :	0,1%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
30	SEPICIDE™ CI :	0,2%

D	CAPIGEL [™] 98 :	0,5%
	Eau :	10%

5 **Exemple 30 : Crème aux AHA**

FORMULE

A	MONTANOV [™] 68 :	5,0%
	LIPACIDE [™] PVB:	1,05%
	LANOL [™] 99 :	10,0%

10

B	Eau :	q.s.p. 100%
	Acide gluconique :	1,5%
	TEA (triéthanolamine) :	0,9%

15

C	Composé de l'exemple 1	1,5%
D	Parfum:	0,4%
	SEPICIDE [™] HB:	0,2%
	SEPICIDE [™] CI:	0,4%

20

Exemple 31 : Autobronzant non gras pour visage et corps

FORMULE

A	LANOL [™] 2681 :	3,0%
	Composé de l'exemple 1	2,5%

25

B	Eau :	q.s.p. 100%
	Dihydroxyacétone :	3,0%

C	Parfum :	0,2%
	SEPICIDE [™] HB :	0,8%

30

NaOH (hydroxyde de sodium) : qs pH = 5 %

Exemple 32 : Lait solaire au monoï de Tahiti

5

FORMULE

A	Monoï de Tahiti :	10%
	LIPACIDE™ PVB :	0,5%
	Composé de l'exemple 1	2,2%

10

B	Eau :	q.s.p. 100%
---	-------	-------------

C	Parfum :	0,1%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,1%
15	Méthoxycinnamate d'octyle :	4,0%

Exemple 33 : Soin solaire pour le visage**FORMULE**

A	Cyclométhicone et diméthiconol :	4,0%
20	Composé de l'exemple 1	3,5%
B	Eau :	q.s.p. 100%
C	Parfum :	0,1%
25	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,21%
	Méthoxycinnamate d'octyle :	5,0%
	Micatitane :	2,0%
	Acide lactique :	q.s.p. pH = 6,5

Exemple 34 : Emulsion bronzante sans soleil

FORMULE

	A	LANOL™ 99 :	15%
		MONTANOV™ 68 :	5,0%
		Paraméthoxycinnamate d'octyle :	3,0%
10	B	Eau :	q.s.p. 100%
		Dihydroxyacétone :	5,0%
		Phosphate monosodique :	0,2%
	C	Composé de l'exemple 1	0,5%
15	D	Parfum :	0,3%
		SEPICIDE™ HB :	0,8%
		NaOH :	q.s. pH=5.

Exemple 35 : Gel brillance

20	Composé de l'exemple 1	1,5 %
	Silicone volatil	25 %
	Monopropylèneglycol	25 %
	Eau déminéralisée	10 %
	Glycérine	qsp 100 %

Exemple 36 : Gel amincissant

	Composé de l'exemple 1	1,5 %
	Isononylisononanoate	2 %
	Caféine	5 %
30	Ethanol	40 %

MICROPEARL™ LM	2 %
Eau déminéralisée	qsp 100 %
Conservateur parfum	qs

5 **Exemple 37 : Lait démaquillant**

	SIMULSOL™ 165	4 %
	MONTANOV™ 202	1 %
	Caprylate-caprate triglyceride	15 %
	PECOSIL™ DCT	1 %
10	Eau déminéralisée	qs
	CAPIGEL™ 98	0,5 %
	Composé de l'exemple 1	1 %
	PROTEOL™ OAT	2 %
	NaOH	qsp pH 7

15

Exemple 38 : Crème solaire

	SIMULSOL™ 165	3 %
	MONTANOV™ 202	2 %
	Benzoate C12-C15	8 %
20	PECOSIL™ PS 100	2 %
	Diméthicone	2 %
	Cyclométhicone	5 %
	Octyl-méthoxy-cinnamate	6 %
	Benzophénone-3	4 %
25	Oxyde de Titane	8 %
	Gomme xanthane	0,2 %
	Butylène-glycol	5 %
	Eau déminéralisée	qsp 100 %
	Composé de l'exemple 1	1,5 %
30	Conservateur, parfum	qs

Exemple 39 : Gel de soin peaux mixtes

5	Composé de l'exemple 1	4 %
	Squalane végétal	5 %
	Diméthicone	1,5 %
	SEPICONTROL™ A5	4 %
	Gomme xanthane	0,3 %
10	Eau	qsp 100 %
	Conservateur, Parfum	qs

Exemple 40 : Voile parfumé pour le corps

	Composé de l'exemple 1	1,5 %
15	Cyclométhicone	5 %
	Parfum	2 %
	MICROPEARL™ M100	5 %
	Glycérine	5 %
	Eau déminéralisée	qsp 100 %
20		

Exemple 41 : Crème vitaminée

	SIMULSOL™ 165	5 %
	MONTANOV™ 202	1 %
	Caprylic/capric triglycerides	20 %
25	Palmitate de vitamine A	0,2 %
	Acétate de vitamine E	1 %
	MICROPEARL™ M305	1,5 %
	Composé de l'exemple 1	0,7 %
	Eau	qsp 100 %
30	Conservateur, parfum	qs

Le MONTANOV™ 68 (cétéaryl glucoside), est une composition auto-émulsionnable telle que décrite dans WO 92/06778, commercialisée par la société SEPPIC.

5 Le MICROPEARL™ M 100 est une poudre ultra fine au toucher très doux et à action matifiante commercialisée par la société MATSUMO

Le SEPICIDE™ CI, imidazolidine urée, est un agent conservateur commercialisé par la société SEPPIC.

10 PEMULEN™ TR est un polymère acrylique commercialisé par GOODRICH.

Le SIMULSOL™ 165 est du stéarate de glycérol auto-émulsionnable commercialisée par la société SEPPIC.

Le LANOL™ 1688 est un ester émollient à effet non gras commercialisé par la société SEPPIC.

15 Le LANOL™ 14M et le LANOL® S sont des facteurs de consistance commercialisés par la société SEPPIC.

Le SEPICIDE™ HB, qui est un mélange de phénoxyéthanol, de méthylparaben, d'éthylparaben, de propylparaben et de butylparaben, est un agent conservateur commercialisé par la société SEPPIC.

20 Le MONTEINE™ CA est un agent hydratant commercialisé par la société SEPPIC.

Le SCHERCEMOL™ OP est un ester émollient à effet non gras.

Le LANOL™ P est un additif à effet stabilisant commercialisé par la société SEPPIC.

25 Le PARSOL™ MCX est de l'octyl paraméthoxycinnamate; commercialisé par la société GIVAUDAN.

Le SEPIPERL™ N est un agent nacrant, commercialisé par la société SEPPIC, à base d'un mélange d'alkyl poly glucosides tels que ceux décrits dans WO 95/13863.

30 Le MICROPEARL™ SQL est un mélange de micro particules renfermant

du squalane qui se libère sous l'action du massage; il est commercialisé par la société MATSUMO.

Le LANOL[™] 99 est de l'isononyl isononanoate commercialisé par la société SEPPIC.

5 Le LANOL[™] 37T est du triheptanoate de glycérol, commercialisé par la société SEPPIC.

Le SOLAGUM[™] L est un carraghénane commercialisé par la société SEPPIC.

10 Le MARCOL[™] 82 est une huile de paraffine commercialisée par la société EXXON.

Le LANOL[™] 84D est du malate de dioctyle commercialisé par la société SEPPIC.

Le PARSOL NOX[™] est un filtre solaire commercialisé par la société GIVAUDAN.

15 l' EUSOLEX[™] 4360 est un filtre solaire commercialisé par la société MERCK.

Le DOW CORNING[™] 245 Fluid est de la cyclométhicone, commercialisée par la société DOW CORNING.

20 Le LIPACIDE[™] PVB, est un hydrolysate de protéines de blé acylé commercialisé par la société SEPPIC.

Le MICROPEARL[™] LM est un mélange de squalane, de polyméthylméthacrylate et de menthol, commercialisé par la société SEPPIC.

25 Le SEPICONTROL[™] A5 est un mélange capryloyl glycine, sarcosine, extrait de cinnamon zylanicum, commercialisé par la société SEPPIC, tel que ceux décrits dans la demande internationale de brevet PCT/FR98/01313 déposée le 23 juin 1998.

Le CAPIGEL[™] 98 est un copolymère acrylique commercialisé par la société SEPPIC.

30 Le LANOL[™] 2681 est un mélange caprylate, caprate de coprah, commercialisé par la société SEPPIC.

Le MONTANOV™ 202, est une composition APG/alcools gras telle que décrite dans WO9 98/47610, commercialisée par la société SEPPIC.

REVENDEICATIONS

1. Composition comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent
5 émulsifiant de type huile dans eau (H/E), caractérisée en ce que ladite composition est un latex inverse comprenant de 20% à 60% en poids, et de préférence de 25% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique, branché ou réticulé, à base d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort, copolymérisé soit avec au moins un monomère possédant une fonction acide
10 faible, soit avec au moins un monomère neutre.
2. Composition telle que définie à la revendication 1, caractérisée en ce que ledit polyélectrolyte anionique est le résultat d'une copolymérisation de ses monomères précurseurs effectuée à un pH inférieur à 4.
3. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée
15 en ce que 30 % à 90 % des motifs monomériques que le polyélectrolyte anionique comprend, possèdent une fonction acide fort.
4. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 3, pour laquelle la fonction acide fort du monomère en comportant, est la fonction acide sulfonique ou la fonction acide phosphonique, partiellement ou totalement
20 salifié et de préférence, ledit monomère est l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényl) amino] 1-propane-sulfonique partiellement ou totalement salifiée sous forme d'un sel de métal alcalin ou de sel d'ammonium.
5. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 4, pour laquelle la fonction acide faible du monomère en comportant, est la fonction acide
25 carboxylique, et de préférence, ledit monomère est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique ou l'acide maléïque, partiellement ou totalement salifié.
6. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 4, pour laquelle le monomère neutre est choisi parmi l'acrylate de (2-hydroxy éthyle), l'acrylate
30 de (2,3-dihydroxy propyle), le méthacrylate de (2-hydroxy éthyle), le

méthacrylate de (2,3-dihydroxy propyle), ou un dérivé éthoxylé, de poids moléculaire compris entre 400 et 1000 de chacun de ces esters.

7. Composition telle que définie aux revendications 1 à 4 ou 6 comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent émulsifiant de type huile dans eau (H/E), caractérisée en ce que ladite composition est un latex inverse comprenant de 20% à 60% en poids, et de préférence de 25% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique, branché ou réticulé, à base d'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propanesulfonique partiellement ou totalement salifié, co-polymérisé avec de l'acrylate de (2-hydroxy éthyle).
8. Composition telle que définie à la revendication 7, caractérisée en ce que 30% à 90%, de préférence 50% à 90% en proportions molaires, des motifs monomériques que le polyélectrolyte anionique comprend, est l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propanesulfonique partiellement ou totalement salifié sous forme d'un sel de métal alcalin ou de sel d'ammonium, notamment une composition telle que définie précédemment, pour laquelle le polyélectrolyte anionique comporte, en proportions molaires, de 60% à 90% de sel de sodium ou de sel d'ammonium de l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propanesulfonique et de 10% à 40% d'acrylate de (2-hydroxy éthyle).
9. Composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ladite composition est un latex inverse comprenant de 20% à 60% en poids, et de préférence de 30% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique, branché ou réticulé, à base d'un acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propane-sulfonique partiellement ou totalement salifié sous forme de sel de sodium ou de sel d'ammonium copolymérisé avec l'acide acrylique, partiellement salifié sous forme de sel de sodium ou de sel d'ammonium.
10. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le polyélectrolyte anionique est réticulé et/ou branché avec un composé diéthylénique ou polyéthylénique dans la proportion molaire

exprimée par rapport aux monomères mis en oeuvre, de 0,005% à 1%, et de préférence de 0,01% à 0,2 % et plus particulièrement de 0,001 % à 0,1 %.

11. Composition telle que définie à la revendication 10, pour laquelle l'agent de réticulation et/ou l'agent de ramification est choisi parmi le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diallyloxyacétate de sodium, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diallyl urée, le triméthylol propanetriacrylate ou le méthylène-bis-(acrylamide).
12. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce qu'elle contient de 2,5% à 15% en poids, et de préférence de 4% à 9% en poids, d'agents émulsifiants.
13. Composition telle que définie à la revendication 12, dans laquelle de 20% à 50%, notamment de 25% à 40% du poids total des agents émulsifiants présents sont du type eau dans huile (E/H) et dans laquelle de 80% à 50%, notamment de 75% à 60%, du poids total des agents émulsifiants, sont du type huile dans eau (H/E).
14. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la phase huile représente de 15% à 40%, de préférence de 20% à 25%, de son poids total.
15. Composition telle que définie à la revendication 14 dans laquelle la phase huile est constituée d'isohexadécane ou d'huile blanche minérale.
16. Composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un ou plusieurs additifs choisis notamment parmi les agents complexants, les agents de transfert ou les agents limiteurs de chaînes.
17. Procédé de préparation de la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que
 - a) l'on émulsionne une solution aqueuse contenant les monomères et les éventuels additifs, dans une phase huile en présence d'un ou plusieurs agents émulsifiants de type eau dans huile,
 - b) l'on amorce la réaction de polymérisation par introduction dans l'émulsion

formée en a), d'un initiateur de radicaux libres puis on la laisse se dérouler,

c) lorsque la réaction de polymérisation est terminée, l'on introduit un ou plusieurs agents émulsifiants de type huile dans eau à une température inférieure à 50°C.

- 5 18. Variante du procédé tel que défini à la revendication 17, selon laquelle le milieu réactionnel issu de l'étape b), est concentré par distillation, avant la mise en oeuvre de l'étape c).

19. Procédé tel que défini à l'une des revendications 17 ou 18, dans lequel la réaction de polymérisation est amorcée par un couple oxydo-réducteur, tel que
10 le couple hydroperoxyde de cumène -disulfite de sodium, à une température inférieure ou égale à 10°C, puis conduite de manière quasi-adiabatique jusqu'à une température supérieure ou égale à 40°C.

20. Procédé tel que défini à l'une des revendications 17 à 19, dans lequel la solution aqueuse de départ est ajustée à un pH inférieur ou égal à 4 avant la
15 mise en oeuvre de l'étape

21. Utilisation de la composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 16 pour préparer une composition topique cosmétique, dermo-pharmaceutique ou pharmaceutique.

22. Composition cosmétique, dermo-pharmaceutique ou pharmaceutique
20 comprenant de 0,1 % à 10 % en poids d'un latex inverse tel que défini à l'une des revendications 1 à 16.

23. Composition telle que définie à la revendication 22, sous la forme d'un lait, d'une lotion, d'un gel, d'une crème, d'un gel crème, d'un savon, d'un bain moussant, d'un baume, d'un shampoing ou d'un après-shampoing.

- 25 24. Composition apaisante pour peau sensible comprenant un latex inverse tel que défini à l'une des revendications 1 à 16, et un ou plusieurs aminoacides N-acylés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/FR 99/00055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08F2/32 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 185 395 A (ROBINSON PETER M ET AL) 9 February 1993	1,2,4-7, 9,12, 14-17,20 1,21-23
Y	see the whole document ---	
Y	EP 0 793 957 A (OREAL) 10 September 1997 see claims 13,14,20 see page 3, line 35 - line 47 ---	1,21-23
X	US 4 906 701 A (CLARK JR EARL) 6 March 1990 see column 28 - column 29; examples XXIV,XXV see column 5, line 25 - column 7, line 25 see claims --- -/--	1,4,5,9, 12-17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 1999

Date of mailing of the international search report

06/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gamb, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 99/00055

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 702 844 A (FLESHER PETER ET AL) 27 October 1987 see column 4, line 5 - line 54 see claim 1 see example 4 ----	1
A	US 4 539 368 A (DUNCAN JOHN J ET AL) 3 September 1985 see column 2, line 20 - column 3, line 67 see example 2 see claim 1 ----	1
A	WO 92 03498 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 5 March 1992 see page 5, line 1 - page 9, line 6 see examples see claims 1,2,7 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5185395 A	09-02-1993	NONE	
EP 0793957 A	10-09-1997	FR 2745494 A AT 175109 T CA 2199053 A DE 69700082 D WO 9732566 A PL 328600 A	05-09-1997 15-01-1999 04-09-1997 11-02-1999 12-09-1997 01-02-1999
US 4906701 A	06-03-1990	US 4764574 A US 5290479 A	16-08-1988 01-03-1994
US 4702844 A	27-10-1987	AU 4621785 A CA 1241492 A CA 1273449 A CA 1241149 A DE 3584551 A EP 0172723 A EP 0172724 A EP 0172025 A JP 61082812 A JP 61069803 A JP 61081414 A US 4892916 A US 4940763 A US 4980434 A US 4677152 A AT 53605 T AT 60871 T AU 612965 B AU 6089786 A BR 8603812 A CA 1318689 A CA 1309546 A CA 1286445 A CA 1264280 A CA 1295778 A EP 0213799 A EP 0213800 A EP 0215565 A EP 0214760 A EP 0216479 A JP 2530433 B JP 62042731 A JP 2085247 C JP 7112994 B JP 62039537 A JP 2553841 B JP 62057408 A JP 62039608 A US 5210324 A US 4792343 A US 4741790 A	20-02-1986 30-08-1988 28-08-1990 23-08-1988 05-12-1991 26-02-1986 26-02-1986 19-02-1986 26-04-1986 10-04-1986 25-04-1986 09-01-1990 10-07-1990 25-12-1990 30-06-1987 15-06-1990 15-02-1991 25-07-1991 19-02-1987 17-03-1987 01-06-1993 27-10-1992 16-07-1991 09-01-1990 11-02-1992 11-03-1987 11-03-1987 25-03-1987 18-03-1987 01-04-1987 04-09-1996 24-02-1987 23-08-1996 06-12-1995 20-02-1987 13-11-1996 13-03-1987 20-02-1987 11-05-1993 20-12-1988 03-05-1988
US 4539368 A	03-09-1985	NONE	
WO 9203498 A	05-03-1992	US 5110853 A CA 2090425 A,C	05-05-1992 28-02-1992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00055

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
W0 9203498 A		DE 69106880 D	02-03-1995
		DE 69106880 T	18-05-1995
		DK 546105 T	26-06-1995
		EP 0546105 A	16-06-1993
<hr/>			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Etat International No

PCT/FR 99/00055

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08F2/32 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08F A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 185 395 A (ROBINSON PETER M ET AL) 9 février 1993	1,2,4-7, 9,12, 14-17,20 1,21-23
Y	voir le document en entier ---	
Y	EP 0 793 957 A (OREAL) 10 septembre 1997 voir revendications 13,14,20 voir page 3, ligne 35 - ligne 47 ---	1,21-23
X	US 4 906 701 A (CLARK JR EARL) 6 mars 1990 voir colonne 28 - colonne 29; exemples XXIV,XXV voir colonne 5, ligne 25 - colonne 7, ligne 25 voir les revendications ---	1,4,5,9, 12-17
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

28 avril 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/05/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Gamb, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No
PCT/FR 99/00055

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 702 844 A (FLESHER PETER ET AL) 27 octobre 1987 voir colonne 4, ligne 5 - ligne 54 voir revendication 1 voir exemple 4 ----	1
A	US 4 539 368 A (DUNCAN JOHN J ET AL) 3 septembre 1985 voir colonne 2, ligne 20 - colonne 3, ligne 67 voir exemple 2 voir revendication 1 ----	1
A	WO 92 03498 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC) 5 mars 1992 voir page 5, ligne 1 - page 9, ligne 6 voir les exemples voir revendications 1,2,7 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. e Internationale No

PCT/FR 99/00055

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5185395	A	09-02-1993	AUCUN	
EP 0793957	A	10-09-1997	FR 2745494 A AT 175109 T CA 2199053 A DE 69700082 D WO 9732566 A PL 328600 A	05-09-1997 15-01-1999 04-09-1997 11-02-1999 12-09-1997 01-02-1999
US 4906701	A	06-03-1990	US 4764574 A US 5290479 A	16-08-1988 01-03-1994
US 4702844	A	27-10-1987	AU 4621785 A CA 1241492 A CA 1273449 A CA 1241149 A DE 3584551 A EP 0172723 A EP 0172724 A EP 0172025 A JP 61082812 A JP 61069803 A JP 61081414 A US 4892916 A US 4940763 A US 4980434 A US 4677152 A AT 53605 T AT 60871 T AU 612965 B AU 6089786 A BR 8603812 A CA 1318689 A CA 1309546 A CA 1286445 A CA 1264280 A CA 1295778 A EP 0213799 A EP 0213800 A EP 0215565 A EP 0214760 A EP 0216479 A JP 2530433 B JP 62042731 A JP 2085247 C JP 7112994 B JP 62039537 A JP 2553841 B JP 62057408 A JP 62039608 A US 5210324 A US 4792343 A US 4741790 A	20-02-1986 30-08-1988 28-08-1990 23-08-1988 05-12-1991 26-02-1986 26-02-1986 19-02-1986 26-04-1986 10-04-1986 25-04-1986 09-01-1990 10-07-1990 25-12-1990 30-06-1987 15-06-1990 15-02-1991 25-07-1991 19-02-1987 17-03-1987 01-06-1993 27-10-1992 16-07-1991 09-01-1990 11-02-1992 11-03-1987 11-03-1987 25-03-1987 18-03-1987 01-04-1987 04-09-1996 24-02-1987 23-08-1996 06-12-1995 20-02-1987 13-11-1996 13-03-1987 20-02-1987 11-05-1993 20-12-1988 03-05-1988
US 4539368	A	03-09-1985	AUCUN	
WO 9203498	A	05-03-1992	US 5110853 A CA 2090425 A,C	05-05-1992 28-02-1992

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den .e internationale No
PCT/FR 99/00055

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9203498 A		DE 69106880 D	02-03-1995
		DE 69106880 T	18-05-1995
		DK 546105 T	26-06-1995
		EP 0546105 A	16-06-1993
<hr/>			